

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-252359

(P 2002-252359A)

(43)公開日 平成14年9月6日(2002.9.6)

(51)Int.Cl.⁷

H01L 31/04

H01M 14/00

識別記号

F I .

H01M 14/00

H01L 31/04

テマコード (参考)

P 5F051

Z 5H032

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全17頁)

(21)出願番号 特願2001-48925(P 2001-48925)

(22)出願日 平成13年2月23日(2001.2.23)

(71)出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72)発明者 宮本 勉

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72)発明者 藤森 裕司

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(74)代理人 100095728

弁理士 上柳 雅誉 (外1名)

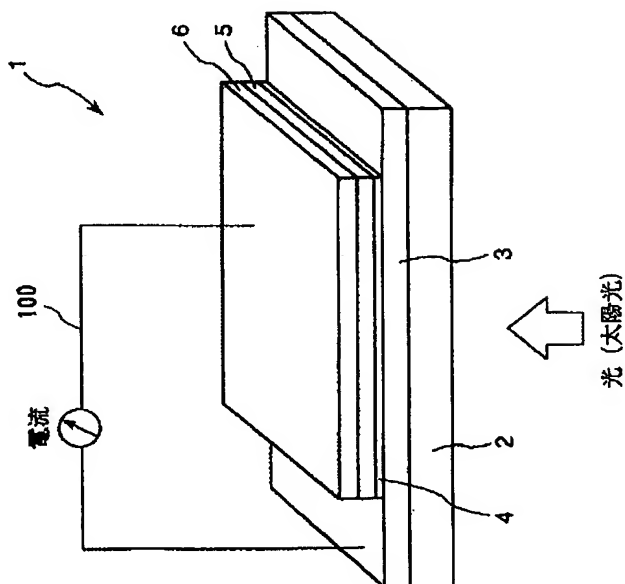
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 受光層および太陽電池

(57)【要約】

【課題】 光電変換効率に優れる受光層および太陽電池を提供すること。

【解決手段】 図1に示す太陽電池1は、電解質溶液を必要としない、いわゆる乾式太陽電池と呼ばれるものであり、基板2と、基板2の上面に設置された第1の電極3と、第1の電極3の上面に設置された受光層4と、受光層4の上面に設置された第2の電極5と、第2の電極5の上面に設置された第3の電極6とを有しており、受光層4は、第1の電極3と第2の電極5とで挟持されている。受光層4は、主として酸化チタンで構成される多孔質な基材41に色素42を担持して構成され、基材41には、導電性を向上させる導電性向上処理が施されている。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光の照射により発電する太陽電池に用いられ、主として酸化チタンで構成される多孔質な基材に色素を担持してなる受光層であって、前記基材に導電性を向上させる導電性向上処理が施されていることを特徴とする受光層。

【請求項 2】 前記色素は、前記基材の外表面および細孔の内面に吸着した状態で存在している請求項 1 に記載の受光層。

【請求項 3】 前記導電性向上処理は、酸素欠陥を形成する酸素欠陥形成法によるものである請求項 1 または 2 に記載の受光層。

【請求項 4】 前記導電性向上処理は、チタン原子の一部をチタン原子と異なる金属原子で置換する原子置換法によるものである請求項 1 または 2 に記載の受光層。

【請求項 5】 前記導電性向上処理は、前記基材中に金および白金の少なくとも一方を含有させる金属含有法によるものである請求項 1 または 2 に記載の受光層。

【請求項 6】 金および白金の少なくとも一方を表面付近に含有した酸化チタン粉末を用いて製造されたものである請求項 5 に記載の受光層。

【請求項 7】 前記酸化チタンは、主として二酸化チタンで構成される請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の受光層。

【請求項 8】 前記基材は、平均粒径が $1\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の酸化チタン粉末を用いて製造されたものである請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の受光層。

【請求項 9】 空孔率が $5 \sim 90\%$ である請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載の受光層。

【請求項 10】 表面粗さ R_a が $5\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ である請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載の受光層。

【請求項 11】 膜状をなしている請求項 1 ないし 10 のいずれかに記載の受光層。

【請求項 12】 平均厚さが $0.1 \sim 300\text{ }\mu\text{m}$ である請求項 11 に記載の受光層。

【請求項 13】 一对の電極間に、請求項 1 ないし 12 のいずれかに記載の受光層を有することを特徴とする太陽電池。

【請求項 14】 前記受光層と前記電極のうちの一方の電極との界面には、整流障壁が形成されている請求項 13 に記載の太陽電池。

【請求項 15】 前記受光層と前記電極のうちの一方の電極との間には、電解質が設けられている請求項 13 に記載の太陽電池。

【請求項 16】 前記受光層および前記電解質の周囲には、壁部材が配設されている請求項 15 に記載の太陽電池。

【請求項 17】 前記受光層への光の入射角が 90° での光電変換効率を R_{90} とし、光の入射角が 52° での光電変換効率を R_{52} としたとき、 R_{90}/R_{52} が 0.8 以上

である請求項 13 ないし 16 のいずれかに記載の太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、受光層および太陽電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、環境にやさしい電源として、シリコンを用いた太陽電池が注目を集めている。シリコンを用いた太陽電池の中には、人工衛星等に用いられる単結晶シリコン型の太陽電池もあるが、実用的なものとしては、特に多結晶シリコンを用いた太陽電池や、アモルファスシリコンを用いた太陽電池が、産業用や家庭用として実用化が始まっている。

【0003】しかしながら、これらのシリコンを用いた太陽電池は、いずれも CVD（化学的気相成長）法等の真空プロセスを用いるため、製造コストが高く、また、これらのプロセスにおいて、多大な熱量や電気を使うため、製造に必要なエネルギーと太陽電池が生み出すエネルギーとのバランスが非常に悪く、必ずしも省エネルギーな電源とは言えなかった。

【0004】これに対し、いわゆる“湿式太陽電池”、“第 4 世代の光電池”等と呼ばれるシリコン系以外の新型の太陽電池が提案されている。

【0005】この太陽電池は、透明電極上に有機色素が吸着された半導体を積層した電極と、対向電極と、これらの電極間に電解質溶液を設けた構成とされている。

【0006】このような太陽電池では、有機色素において発生した電子は、半導体を介して透明電極に伝達され、さらに、この電子は、外部回路を介して対向電極に伝達される。

【0007】しかしながら、この太陽電池では、半導体の導電性が低いため、色素で発生した電子が効率よく透明電極に伝達されず、その結果、十分な発電効率（光電変換効率）が得られていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、光電変換効率に優れる受光層および太陽電池を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記（1）～（17）の本発明により達成される。

【0010】（1） 光の照射により発電する太陽電池に用いられ、主として酸化チタンで構成される多孔質な基材に色素を担持してなる受光層であって、前記基材に導電性を向上させる導電性向上処理が施されていることを特徴とする受光層。

【0011】（2） 前記色素は、前記基材の外表面および細孔の内面に吸着した状態で存在している上記（1）に記載の受光層。

【0012】(3) 前記導電性向上処理は、酸素欠陥を形成する酸素欠陥形成法によるものである上記(1)または(2)に記載の受光層。

【0013】(4) 前記導電性向上処理は、チタン原子の一部をチタン原子と異なる金属原子で置換する原子置換法によるものである上記(1)または(2)に記載の受光層。

【0014】(5) 前記導電性向上処理は、前記基材中に金および白金の少なくとも一方を含有させる金属含有法によるものである上記(1)または(2)に記載の受光層。

【0015】(6) 金および白金の少なくとも一方を表面付近に含有した酸化チタン粉末を用いて製造されたものである上記(5)に記載の受光層。

【0016】(7) 前記酸化チタンは、主として二酸化チタンで構成される上記(1)ないし(6)のいずれかに記載の受光層。

【0017】(8) 前記基材は、平均粒径が1nm~1μmの酸化チタン粉末を用いて製造されたものである上記(1)ないし(7)のいずれかに記載の受光層。

【0018】(9) 空孔率が5~90%である上記(1)ないし(8)のいずれかに記載の受光層。

【0019】(10) 表面粗さRaが5nm~10μmである上記(1)ないし(9)のいずれかに記載の受光層。

【0020】(11) 膜状をなしている上記(1)ないし(10)のいずれかに記載の受光層。

【0021】(12) 平均厚さが0.1~300μmである上記(11)に記載の受光層。

【0022】(13) 一対の電極間に、上記(1)ないし(12)のいずれかに記載の受光層を有することを特徴とする太陽電池。

【0023】(14) 前記受光層と前記電極のうちの一方の電極との界面には、整流障壁が形成されている上記(13)に記載の太陽電池。

【0024】(15) 前記受光層と前記電極のうちの一方の電極との間には、電解質が設けられている上記(13)に記載の太陽電池。

【0025】(16) 前記受光層および前記電解質の周囲には、壁部材が配設されている上記(15)に記載の太陽電池。

【0026】(17) 前記受光層への光の入射角が90°での光電変換効率を R_{90} とし、光の入射角が52°での光電変換効率を R_{52} としたとき、 R_{90}/R_{52} が0.8以上である上記(13)ないし(16)のいずれかに記載の太陽電池。

【0027】

【発明の実施の形態】以下、本発明の受光層および太陽電池を添付図面に示す好適な実施形態について詳細に説明する。

【0028】<第1実施形態>図1は、本発明の太陽電池(光電池)の第1実施形態を示す斜視図、図2は、本発明の太陽電池の第1実施形態を示す断面図、図3は、第1実施形態の太陽電池における受光層と第2の電極の界面付近の断面を示す拡大図、図4は、本発明の受光層の受光面付近の断面図である。

【0029】図1に示す太陽電池1は、電解質溶液を必要としない、いわゆる乾式太陽電池と呼ばれるものであり、基板2と、基板2の上面に設置された第1の電極3と、第1の電極3の上面に設置された受光層4と、受光層4の上面に設置された第2の電極5と、第2の電極5の上面に設置された第3の電極6とを有しており、受光層4は、第1の電極3と第2の電極5とで挟持されている。

【0030】以下、各構成要素について説明する。基板2は、第1の電極3、受光層4、第2の電極5および第3の電極6を支持するためのものであり、平板状の部材で構成されている。

【0031】本実施形態の太陽電池1では、図1に示すように、基板2および後述する第1の電極3側から、例えば、太陽光等の光(以下、単に「光」と言う。)を入射させて(照射して)使用するものである。このため、基板2および第1の電極3は、それぞれ、好ましくは実質的に透明(無色透明、着色透明または半透明)とされる。これにより、光を受光層4の受光面に効率よく到達させることができる。

【0032】この基板2の構成材料としては、例えば、各種ガラス材料、各種セラミックス材料、各種プラスチック材料、ポリカーボネート(PC)のような樹脂材料、または、アルミニウムのような金属材料等が挙げられる。

【0033】基板2の厚さ(平均)としては、材料、用途等により適宜設定され、特に限定されないが、例えば、次のようにすることができる。

【0034】基板2をガラス材料(硬質材料)で構成する場合、その厚さとしては、0.1~1.5mm程度であるのが好ましく、0.8~1.2mm程度であるのがより好ましい。

【0035】また、基板2をポリエチレンテレフタレート(PET)のようなフレキシブル素材(可撓性材料)で構成する場合、その厚さとしては、0.5~150μm程度であるのが好ましく、10~75μm程度であるのがより好ましい。なお、基板2は、必要に応じて、省略することもできる。

【0036】基板2の上面には、層状(平板状)の第1の電極3が設置されている。この第1の電極3は、後述する受光層4で発生した電子を捕捉し、外部回路100へ伝達する。

【0037】第1の電極3の構成材料としては、例えば、インジウムティンオキサイド(ITO)、フッ素ド

ープした酸化錫 (FTO)、酸化インジウム (IO)、酸化錫 (SnO_2) のような金属酸化物、アルミニウム、ニッケル、コバルト、白金、銀、金、銅、モリブデン、チタン、タンタルのような金属またはこれらを含む合金等の 1 種または 2 種以上を組み合わせる用いることができる。

【0038】第 1 の電極 3 の厚さ (平均) としては、材料、用途等により適宜設定され、特に限定されないが、例えば、次のようにすることができる。

【0039】第 1 の電極 3 を前記の金属酸化物 (透明伝導性金属酸化物) で構成する場合、その厚さとしては、 $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度であるのが好ましく、 $0.1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 程度であるのがより好ましい。

【0040】また、第 1 の電極 3 を前記の金属またはこれらを含む合金で構成する場合、その厚さとしては、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度であるのが好ましく、 $0.03 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 程度であるのがより好ましい。

【0041】なお、第 1 の電極 3 は、図示の構成のようなものに限定されず、例えば、複数の櫛歯を有する形状のもの等であってもよい。この場合、光は、複数の櫛歯同士の間を通過して、直接、受光層 4 の受光面に到達するので、第 1 の電極 3 は、実質的に透明な材料で構成されていなくてもよい。これにより、第 1 の電極 3 の構成材料の選択の幅を拡大することができる。また、この場合、第 1 の電極 3 の厚さ (平均) としては、特に限定されないが、例えば、 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度とするのが好ましい。

【0042】また、第 1 の電極 3 としては、このような櫛歯状の電極と、ITO、FTO 等からなる透明な電極とを組み合わせる (例えば、積層等して) 用いることも

【0043】第 1 の電極 3 の上面には、好ましくは膜状 (層状) をなす受光層 4 が設置されている。この受光層 4 は、主として酸化チタンで構成された多孔質な基材 41 と、この基材 41 に担持された色素 42 とを有している。この受光層 4 は、受光により電子と正孔とを発生する。

【0044】また、色素 42 は、図 3 および図 4 に示すように、基材 41 の外面および孔 (細孔) 411 の内面に吸着した状態で存在している。なお、受光層 4 の詳細については、後述する。

【0045】受光層 4 の上面には、層状 (平板状) の第 2 の電極 5 が設置されている。この第 2 の電極 5 は、受光層 4 で発生した正孔を捕捉する。

【0046】第 2 の電極 5 の厚さ (平均) としては、特に限定されないが、例えば、 $0.001 \sim 0.5 \text{mm}$ 程度であるのが好ましく、 $0.05 \sim 0.3 \text{mm}$ 程度であるのがより好ましい。

【0047】第 2 の電極 5 の構成材料としては、例えば、各種イオン伝導特性を有する物質、または、インジ

ウムティンオキサイド (ITO)、フッ素ドーパした酸化錫 (FTO)、酸化インジウム (IO)、酸化錫 (SnO_2) のような金属酸化物、アルミニウム、ニッケル、コバルト、白金、銀、金、銅、モリブデン、チタン、タンタルのような金属またはこれらを含む合金等の 1 種または 2 種以上を組み合わせる用いることができる。

【0048】第 2 の電極 5 の上面には、層状 (平板状) の第 3 の電極 6 が設置されている。この第 3 の電極 6 を介して、正孔が外部回路 100 へ伝達される。

【0049】第 3 の電極 6 の厚さ (平均) としては、材料、用途等により適宜設定され、特に限定されない。

【0050】また、第 3 の電極 6 の構成材料としては、例えば、ITO、FTO、IO、 SnO_2 のような金属酸化物、アルミニウム、ニッケル、コバルト、白金、銀、金、銅、モリブデン、チタン、タンタルのような金属またはこれらを含む合金等の 1 種または 2 種以上を組み合わせる用いることができる。なお、この第 3 の電極 6 は、必要に応じて、省略することもできる。

【0051】本実施形態の太陽電池 1 では、第 2 の電極 5 と受光層 4 との界面にダイオード特性を有する整流障壁が形成され、整流作用が生じている。

【0052】この様子を等価回路で表すと、図 5 に示すようなダイオード 200 を有する電流の循環回路が形成されている。

【0053】このとき、受光層 4 に、光が入射すると、この受光層 4 (基材 41 および色素 42) において、電子が励起され、電子と正孔とが発生する。また、整流障壁には、界面電位により電場が存在している。このため、これらの電子と正孔とは、界面の電場により引き分けられ、電位差 (光起電力) が生じる。

【0054】そして、太陽電池 1 に外部回路 100 を接続すれば、光励起電流が得られ、太陽電池となる。

【0055】このような整流障壁を得る場合には、第 2 の電極 5 の構成材料としては、前述した材料の中でも、特に、イオン伝導特性を有する物質が好ましく用いられる。

【0056】また、このイオン伝導特性を有する物質としては、例えば、CuI、AgI のようなヨウ化金属化合物、AgBr のような臭化金属化合物等のハロゲン化金属化合物、CuSCN のようなチオシアン化金属化合物等の 1 種または 2 種以上を組み合わせる用いることができるが、この中でも、特に、CuI、AgI のようなヨウ化金属化合物のうちの 1 種または 2 種以上を組み合わせる用いるのがより好ましい。このようなヨウ化金属化合物を用いることにより、太陽電池 1 の発電効率 (光電変換効率) をより向上することができる。

【0057】また、整流障壁は、受光層 4 と第 2 の電極 5 との界面ではなく、受光層 4 と第 1 の電極 3 との界面に形成されていてもよく、これらの双方に形成されてい

てもよい。

【0058】なお、光の照射により、受光層4（基材41および色素42）では、電子および正孔が同時に発生するが、以下の説明では、便宜上、「電子が発生する」と記載する。

【0059】さて、本発明の受光層4は、前述したように、主として酸化チタンで構成された多孔質な基材41と、この基材41に担持（吸着）された色素42とを有している。

【0060】酸化チタンとしては、例えば、二酸化チタン、一酸化チタン、三酸化二チタン等のうちの、1種または2種以上を組み合わせ用いることができるが、この中でも、酸化チタンとしては、主として二酸化チタンで構成されるものが好ましい。二酸化チタンは、光に対する感受性が高いので、酸化チタンとして、主として二酸化チタンを用いた基材41では、光の利用効率により向上する。

【0061】さらに、二酸化チタンとしては、結晶構造がアナターゼ型の二酸化チタンを主とするもの、ルチル型の二酸化チタンを主とするもの、アナターゼ型の二酸化チタンとルチル型の二酸化チタンとの混合物を主とするもののいずれであってもよい。

【0062】ルチル型の二酸化チタンは、紫外領域に近い部分の可視光領域の波長の光を利用することが可能であることから、ルチル型の二酸化チタンを主とする基材41では、光の利用効率に優れるという利点を有する。

【0063】また、ルチル型の二酸化チタンは、その結晶構造が安定しているため、ルチル型の二酸化チタンを主とする基材41では、過酷な環境下に曝された場合でも、経年変化（劣化）が少なく、安定した性能が長期間継続して得られるという利点を有する。

【0064】一方、アナターゼ型の二酸化チタンの結晶構造は、比較的不安定であることに起因して、アナターゼ型の二酸化チタンを主とする基材41では、電子を発生し易いという利点を有する。

【0065】さらに、ルチル型の二酸化チタンとアナターゼ型の二酸化チタンとの混合物を主とする基材41では、前述した利点を併有することができる。

【0066】このように混合させた場合には、ルチル型の二酸化チタンとアナターゼ型の二酸化チタンとは、特に限定されないが、例えば、重量比で95:5～5:95程度であるのが好ましく、80:20～20:80程度であるのがより好ましい。

【0067】この基材41は、多孔質なものである。多孔質な基材41では、その比表面積（表面積）を増大させることができるので、十分に色素42を担持（吸着）することができる。これにより、受光層4では、優れた光電変換効率を得られる。

【0068】基材41を多孔質なものとするために、基材41は、酸化チタン粉末（粉末状の酸化チタン）を用

いて製造されるのが好ましい。これにより、基材41をより容易かつ確実に多孔質とすることができる。

【0069】また、酸化チタン粉末の平均粒径としては、特に限定されないが、例えば、1nm～1μm程度であるのが好ましく、5～50nm程度であるのがより好ましい。酸化チタン粉末の平均粒径を前記の範囲内とすることにより、酸化チタン粉末の基材材料中での均一性が向上する。また、このように酸化チタン粉末の平均粒径を小さくすることにより、得られる基材41の比表面積（表面積）をより大きくすることができる。

【0070】さらに、基材41には、導電性を向上させる導電性向上処理が施されている。これにより、基材41は、色素42で発生した電子を第1の電極3へ効率よく伝達することができ、その結果、太陽電池1では、優れた発電効率（光電変換効率）が得られる。

【0071】このような導電性向上処理の方法としては、例えば、①酸素欠陥を形成する酸素欠陥形成法、②チタン原子の一部をチタン原子と異なる金属原子で置換する原子置換法、③基材41中に金および白金の少なくとも一方を含有させる金属含有法等が挙げられ、これらの1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。以下、これら①～③の方法について、それぞれ、詳述する。

【0072】① 酸素欠陥形成法

酸素欠陥形成法としては、特に限定されないが、例えば、酸化チタン粉末あるいは基材材料を膜状に成形した膜状体（以下、単に「膜状体」と言う。）を、水素雰囲気（還元雰囲気）中で熱処理する方法、真空（例えば 10^{-6} ～ 10^{-1} Torr）下で熱処理する方法、低温プラズマ処理する方法等が挙げられる。この中でも、酸素欠陥形成法としては、酸化チタン粉末あるいは膜状体を、水素雰囲気中で熱処理する方法が好ましい。

【0073】② 原子置換法

原子置換法としては、例えば、前記の金属原子あるいはその酸化物からなる無機増感剤が添加された基材材料の膜状体を焼成（焼結）する方法、膜状体に対して前記の金属原子をイオン化したものを注入する（打ち込む）方法等が挙げられる。この中でも、原子置換法としては、無機増感剤が添加された基材材料の膜状体を焼成する方法がより好ましい。なお、このような原子置換法は、酸化チタン粉末に施すこともできる。

【0074】③ 金属含有法

金属含有法としては、例えば、金および白金の少なくとも一方を表面付近に含有（担持）する酸化チタン粉末を用いて基材を成形する方法、金および白金の少なくとも一方を含有する基材材料を用いて基材を成形する方法等が挙げられるが、この中でも、金属含有法としては、金および白金の少なくとも一方を表面付近に含有する酸化チタン粉末を用いて基材を成形する方法がより好ましい。これにより、基材41中に金および／または白金を

より均一に存在（分散）させることができる。

【0075】基材41中の前記金属の含有量としては、特に限定されないが、例えば、0.001～5.0wt%程度であるのが好ましく、0.1～1.0wt%程度であるのがより好ましい。基材41は、前記範囲内で金および／または白金を含有することにより、それ自体が電子を発生するのを好適なものに維持しつつ、導電性をより向上させることができる。

【0076】また、色素42としては、特に限定されないが、例えば、顔料、染料等が挙げられ、これらを単独または混合して使用することができるが、経時的変質、劣化がより少ないという点で顔料が、吸着性がより優れるという点で染料が好ましい。

【0077】この顔料としては、特に限定されないが、例えば、フタロシアニングリーン、フタロシアニンブルー等のフタロシアニン系顔料、ファストイエロー、ジスアゾイエロー、縮合アゾイエロー、ペンゾイミダゾロンイエロー、ジニトロアニリンオレンジ、ペンズイミダゾロンオレンジ、トルイジンレッド、パーマネントカーミン、パーマネントレッド、ナフトールレッド、縮合アゾレッド、ペンズイミダゾロンカーミン、ペンズイミダゾロンブラウン等のアゾ系顔料、アントラピリミジンイエロー、アントラキノニルレッド等のアントラキノ系顔料、銅アゾメチンイエロー等のアゾメチン系顔料、キノフタロンイエロー等のキノフタロン系顔料、イソインドリンイエロー等のイソインドリン系顔料、ニッケルジオキシムイエロー等のニトロソ系顔料、ペリノンオレンジ等のペリノン系顔料、キナクリドンマゼンタ、キナクリドンマルーン、キナクリドンスカレット、キナクリドンレッド等のキナクリドン系顔料、ペリレンレッド、ペリレンマルーン等のペリレン系顔料、ジケトピロロピロールレッド等のピロロピロール系顔料、ジオキサジンバイオレット等のジオキサジン系顔料のような有機顔料、カーボンブラック、ランプブラック、ファーネスブラック、アイボリーブラック、黒鉛、フラーレン等の炭素系顔料、黄鉛、モリブデートオレンジ等クロム酸塩系顔料、カドミウムイエロー、カドミウムリトポンイエロー、カドミウムオレンジ、カドミウムリトポンオレンジ、銀朱、カドミウムレッド、カドミウムリトポンレッド等の硫化物系顔料、オーカー、チタンイエロー、チタンバリウムニッケルイエロー、ベンガラ、鉛丹、アンバー、褐色酸化鉄、亜鉛鉄クロムブラウン、酸化クロム、コバルトグリーン、コバルトクロムグリーン、チタンコバルトグリーン、コバルトブルー、セルリアンブルー、コバルトアルミニウムクロムブルー、鉄黒、マンガンフェライトブラック、コバルトフェライトブラック、銅クロムブラック、銅クロムマンガンブラック等の酸化物系顔料、ビリジアン等の水酸化物系顔料、紺青等のフェロシアン化物系顔料、群青等のケイ酸塩系顔料、コバルトバイオレット、ミネラルバイオレット等のリン酸塩系顔

料、その他（例えば硫化カドミウム、セレン化カドミウム等）のような無機顔料等の1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0078】また、染料としては、特に限定されないが、例えば、 $\text{RuL}_2(\text{SCN})_2$ 、 RuL_2Cl_2 、 $\text{RuL}_2(\text{CN})_2$ 、Rutenum535-bisTBA（Solaronics社製）、 $[\text{RuL}_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ のような金属錯体色素、シアン系色素、キサンテン系色素、アゾ系色素、ハイビスカス色素、ブラックベリー色素、ラズベリー色素、ザクロ果汁色素、クロロフィル色素等の1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0079】このような受光層4は、基材41が多孔質なものであるため、それ自体も多孔質なものとなる。図4は、受光層4の受光面付近に、光が入射している状態を模式的に示している。なお、図4では、基板2および第1の電極3は、省略されている。図4に示すように、多孔質な受光層4では、光（図4中の矢印）が受光層4の表面（受光面）から、さらに内部まで侵入し、受光層4内を透過、または孔411内で反射する。このため、光は、より高い頻度で、受光層4内で電子を発生させることになり、光の利用効率が向上する。

【0080】また、この場合、受光層4の表面積は、緻密質な受光層の表面積と比較して、大幅に増大（例えば、50～10000倍）する。これにより、このような受光層4を用いた太陽電池1では、緻密質な受光層を用いた太陽電池と比較して、大電流（例えば、50～10000倍）が生じることになる。

【0081】このような多孔質の度合を表す指標としては、例えば、受光層4の空孔率（気孔率）、受光層4の受光面の表面粗さRa等があるが、受光層4は、空孔率あるいは受光面の表面粗さRaのいずれか一方が以下の条件を満足するのが好ましく、空孔率および受光面の表面粗さRaの双方が以下の条件を満足するのがより好ましい。

【0082】受光層4の空孔率としては、特に限定されないが、例えば、5～90%程度であるのが好ましく、15～50%程度であるのがより好ましく、20～40%程度であるのがさらに好ましい。

【0083】また、受光層4の受光面の表面粗さRaとしては、特に限定されないが、例えば、5nm～10μm程度であるのが好ましく、20nm～1μm程度であるのがより好ましい。

【0084】多孔質の度合が、それぞれ、前記の範囲内の受光層4では、光の利用効率がさらに向上し、さらに確実に電子を発生することができる。

【0085】また、受光層4は、比較的厚さの大きなものであってもよいが、前述したように、膜状（層状）をなすものが好ましい。膜状の受光層4を太陽電池1に用いることにより、太陽電池1の発電効率がより向上するとともに、太陽電池1の薄型化（小型化）、製造コスト

の削減を図ることができ有利である。

【0086】この場合、受光層4の平均厚さ(膜厚)としては、特に限定されないが、例えば、 $0.1 \sim 300 \mu\text{m}$ 程度であるのが好ましく、 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度であるのがより好ましく、 $1 \sim 25 \mu\text{m}$ 程度であるのがさらに好ましい。受光層4の平均厚さが前記の下限値未満の場合、その空孔率等によっては、受光層4に入射した光の透過が著しく、光の利用効率が低下することがある。一方、受光層4の厚さを前記の上限値を越えて厚くしても、それ以上、光の利用効率の増大が見込めない。

【0087】このような受光層4を用いた太陽電池1では、受光層4への光の入射角が 90° での光電変換効率を R_{90} とし、光の入射角が 52° での光電変換効率を R_{52} としたとき、 R_{90}/R_{52} が 0.8 以上程度となるような特性を有しているのが好ましく、 0.85 以上程度であるのがより好ましい。このような条件を満たすということは、受光層4が光に対する指向性が低い、すなわち、等方性を有するということである。したがって、このような受光層4を有する太陽電池1は、太陽の日照時間のほぼ全域に渡って、より効率良く発電することができる。

【0088】このような太陽電池1は、例えば、次のようにして製造することができる。まず、例えば石英ガラス等で構成された基板2を用意する。この基板2には、厚さが均一で、たわみのないものが好適に用いられる。

【0089】＜1＞ まず、第1の電極3を基板2の上面に形成する。第1の電極3は、例えばITO等で構成される第1の電極3の材料を、例えば、蒸着法、スパッタリング法、印刷法等を用いることにより、形成することができる。

【0090】＜2＞ 次に、受光層4を第1の電極3の上面に形成する。受光層4は、まず、第1の電極3の上面に基材41を形成し、次いで、基材41に色素42を担持(吸着)させることにより得られる。

【0091】基材41は、基材材料を、例えば、ディッピング、ドクターブレード、スピンコート、刷毛塗り、スプレー塗装、ロールコーター等の各種塗布法、溶射法等の方法により膜状(厚膜および薄膜)に形成することができる。この中でも、基材41の形成方法としては、各種塗布法によるものが好ましい。

【0092】このような塗布法によれば、その操作は、極めて簡単であり、かつ、大掛かりな装置も必要としないので、基材41(受光層4)および太陽電池1の製造コストの削減、製造時間の短縮に有利である。また、塗布法によれば、例えばマスキング等を用いることにより、所望のパターン形状の基材41(受光層4)を容易に得ることができる。

【0093】また、基材41を膜状に形成することにより、得られる受光層4も膜状とすることができる。

【0094】以下に、基材41の塗布法による成形方法

の一例について説明する。なお、以下の説明では、導電性向上処理の方法(＜2A＞および＜2B＞酸素欠陥形成法、＜2C＞原子置換法、＜2D＞金属含有法)の相違により区別して説明するが、同様の事項については、後に説明するものでは省略する。さらに、酸素欠陥形成法については、＜2A＞酸化チタン粉末に施す場合と、＜2B＞膜状体に施す場合とに分けて説明する。

【0095】＜2A＞：酸素欠陥形成法(酸化チタン粉末に施す場合)

〔酸化チタン粉末の調製〕

＜A0＞ ルチル型の二酸化チタン粉末とアナターゼ型の二酸化チタン粉末とを所定の配合比(ルチル型の二酸化チタン粉末のみの場合も含む)にて、配合し混合しておく。なお、後述する酸素欠陥形成法による熱処理で、二酸化チタンの結晶構造がアナターゼ型からルチル型へ転移(変化)することを想定している場合には、アナターゼ型の二酸化チタン粉末のみを用いてもよい。

【0096】これらのルチル型の二酸化チタン粉末の平均粒径と、アナターゼ型の二酸化チタン粉末の平均粒径とは、それぞれ異なってもよいし、同じであってもよいが、異なっている方が好ましい。なお、酸化チタン粉末全体としての平均粒径は、前述の範囲とする。

【0097】次に、前記配合された酸化チタン粉末に、酸素欠陥形成法による熱処理を施す。このときの熱処理条件としては、水素雰囲気中で、好ましくは温度 $800 \sim 1200^\circ\text{C}$ 程度で、 $0.2 \sim 3$ 時間程度、より好ましくは温度 $900 \sim 1200^\circ\text{C}$ 程度で、 $0.5 \sim 1$ 時間程度とされる。

【0098】このとき、酸化チタン粉末がアナターゼ型の二酸化チタン粉末を含有している場合、前記の熱処理温度、熱処理時間によっては、アナターゼ型の二酸化チタンは、その結晶構造の一部または全部がルチル型へ転移することがある。

【0099】なお、酸素欠陥形成法は、本工程＜A0＞前に、ルチル型の二酸化チタン粉末および/またはアナターゼ型の二酸化チタン粉末に施し、かかる二酸化チタン粉末を配合して、酸化チタン粉末を調製するようにしてもよい。

【0100】〔塗布液(基材材料)の調製〕

＜A1＞ まず、前記工程で調製した酸化チタン粉末を適量の水(例えば、蒸留水、超純水、イオン交換水、RO水等)に懸濁する。

【0101】＜A2＞ 次に、かかる懸濁液に、例えば硝酸等の安定化剤を添加し、メノウ製(またはアルミナ製)の乳鉢内で十分に混練する。

【0102】＜A3＞ 次いで、かかる懸濁液に、前記の水を加えてさらに混練する。このとき、前記安定化剤と水との配合比は、体積比で好ましくは $10:90 \sim 40:60$ 程度、より好ましくは $15:85 \sim 30:70$ 程度とし、かかる懸濁液の粘度を、例えば $0.2 \sim 30$

cps程度とする。

【0103】＜A4＞ その後、かかる懸濁液に、例えば、最終濃度が0.01～5wt%程度となるように界面活性剤を添加して混練する。これにより、塗布液（基材材料）を調製する。

【0104】なお、界面活性剤としては、カチオン性、アニオン性、両イオン性、非イオン性のいずれであってもよいが、好ましくは非イオン性のものが用いられる。

【0105】また、安定化剤としては、硝酸に代わり、酢酸やアセチルアセトンのような酸化チタンの表面修飾試薬を用いることもできる。

【0106】また、塗布液（基材材料）中には、必要に応じて、例えばポリエチレングリコールのようなバインダー、可塑剤、酸化防止剤等の各種添加物を添加してもよい。

【0107】〔受光層4の形成〕

＜A5＞ 第1の電極3の上面に、塗布法（例えば、ディッピング等）により、塗布液を塗布・乾燥して膜状体（塗膜）を形成する。また、塗布・乾燥の操作を複数回行って積層するようにしてもよい。

【0108】次いで、この膜状体に、必要に応じて、例えば、温度250～500℃程度で0.5～3時間程度、熱処理（例えば、焼成等）を施してもよい。これにより、単に接触するのに止まっていた酸化チタン粉末同士は、その接触部位に拡散が生じ、酸化チタン粉末同士がある程度固着（固定）するようになる。なお、この状態で、基材41が多孔質となる。

【0109】＜A6＞ 前記工程＜A5＞で得られた基材41には、必要に応じて、後処理を行うことができる。

【0110】この後処理としては、例えば、形状を整えるための、研削、研磨等のような機械加工（後加工）や、その他、洗浄、化学処理のような後処理等が挙げられる。

【0111】なお、前記の受光面の表面粗さRaは、本工程＜A6＞での後処理によって調節するようにしてもよい。

【0112】＜A7＞ 次に、このようにして得られた基材41に、色素42を担持（吸着）させる。

【0113】これは、基材41と、例えばカーボンブラック等の色素42を溶解または懸濁（分散）した溶液とを、例えば浸漬、塗布等により接触させることにより、色素42を基材41の外表面および孔（細孔）411の内面に吸着させる。

【0114】色素42を溶解または懸濁（分散）する溶媒としては、特に限定されないが、例えば、各種水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトニトリル、酢酸エチル、エーテル、塩化メチレン、NMP（N-メチル-2-ピロリドン）等の1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0115】この後、例えば、自然乾燥による方法や、空気、窒素ガス等の気体を吹き付ける方法等により基材41から溶媒を除去する。

【0116】さらに、必要に応じて、基材41（基板2、第1の電極3および基板41の積層体）を、例えば60～100℃程度の温度で、0.5～2時間程度、クリーンオープン等で乾燥してもよい。これにより、色素42をより強固に基材41に吸着させることができる。

【0117】＜2B＞：酸素欠陥形成法（膜状体に施す場合）

〔酸化チタン粉末の調製〕

＜B0＞ ルチル型の二酸化チタン粉末とアナターゼ型の二酸化チタン粉末とを所定の配合比（ルチル型の二酸化チタン粉末のみの場合も含む）にて、配合し混合しておく。なお、後述する酸素欠陥形成法による熱処理で、二酸化チタンの結晶構造がアナターゼ型からルチル型へ転移（変化）することを想定している場合には、アナターゼ型の二酸化チタン粉末のみを用いてもよい。

【0118】〔塗布液（基材材料）の調製〕

＜B1＞～＜B4＞ 前記工程＜A1＞～＜A4＞と同様の工程を行う。

【0119】〔受光層4の形成〕

＜B5＞ 前記工程＜A5＞と同様の工程を行った後、膜状体に酸素欠陥形成法による熱処理を施して基材41を得る。この熱処理条件としては、水素雰囲気中で、好ましくは温度800～1200℃程度で、0.2～3時間程度、より好ましくは温度900～1200℃程度で、0.5～1時間程度とされる。

【0120】なお、この場合、前記工程＜A5＞における熱処理（例えば、焼成等）は、この酸素欠陥形成法による熱処理で兼用することもできる。

【0121】＜B6＞ 必要に応じて、前記工程＜A6＞と同様の工程を行う。

＜B7＞ 次に、前記工程＜A7＞と同様の工程を行う。

【0122】＜2C＞：原子置換法

〔酸化チタン粉末の調製〕

＜C0＞ ルチル型の二酸化チタン粉末とアナターゼ型の二酸化チタン粉末とを所定の配合比（ルチル型の二酸化チタン粉末のみの場合も含む）にて、配合し混合しておく。なお、後述する原子置換法による焼成で、二酸化チタンの結晶構造がアナターゼ型からルチル型へ転移（変化）することを想定している場合には、アナターゼ型の二酸化チタン粉末のみを用いてもよい。

【0123】〔塗布液（基材材料）の調製〕

＜C1＞～＜C3＞ 前記工程＜A1＞～＜A3＞と同様の工程を行う。

【0124】＜C4＞ 前記工程＜A4＞と同様の工程において、懸濁液中に、無機増感剤を添加して混練する。これにより、塗布液（基材材料）を調製する。